

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-231973

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 2/16

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-039434

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1996

(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO

FUJIWARA TAKAFUMI

KOBAYASHI SHIGEO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, POSITIVE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the characteristics of a secondary battery using nonaqueous electrolyte, and particularly improve its shelf characteristic.

SOLUTION: Lithium composite nickel oxide as active material for a nonaqueous electrolyte battery is expressed by a chemical formula $L_xNi_yM_{1-y}O_z$ (where $x: 1.10 \cdot x \cdot 0.98$, M is one kind or more of Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Al, $y: 0.95 \cdot y \cdot 0.7$) is particles which are the aggregation of primary particles of 21 m or less, space volume having pore radii of 30 μ m or less is 10% or less against the whole space volume, and the whole volume of space having pore radii of 30 μ m or less is 0.002cm³/g or less. A positive electrode formed by adding the most suitable amount of conduction material and a hinder to positive electrode active material is used, and further the electrolyte amount and the electrolyte solvent composition of the battery are optimized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

特開平9-231973

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------|-------|--------|---------|--------|
| H 0 1 M | 4/58 | | H 0 1 M | 4/58 |
| | 2/16 | | | 2/16 |
| | 4/04 | | | 4/04 |
| | 10/40 | | | 10/40 |
| | | | | P |
| | | | | A |
| | | | | A |
| | | | | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 13 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-39434

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤原 隆文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

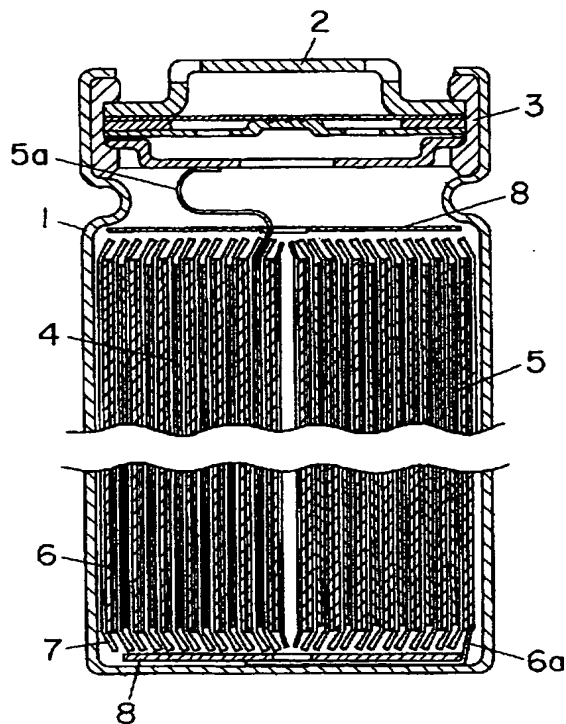
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池用正極活物質と正極板および非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液を用いた二次電池の特性改良であり、特にその保存特性の改良を目的としている。

【解決手段】 非水電解液電池用活物質としてのリチウム複合ニッケル酸化物は、化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x:1, 1.0 \geq x \geq 0.98$, M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表され、 $2\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が集合した粒子であり、 30\AA 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であり、且つ、 30\AA 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{cm}^3/\text{g}$ 以下とする。また、この正極活物質に対し最適量の導電材、結着剤を添加した正極板を用い、さらに電池の電解液量、電解液溶媒組成を最適化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $LixNi_yM_{1-y}O_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$, M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al からなる群のうちのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$)で表されるリチウム複合ニッケル酸化物で $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した粒子を主たる構成とし、 30Å 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であるとともに、 30Å 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{cm}^3/g$ 以下であることを特徴とする非水電解液電池用正極活物質。

【請求項2】前記リチウム複合ニッケル酸化物は、球状もしくは楕円球状であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項3】前記リチウム複合ニッケル酸化物は、窒素ガス吸着により測定される BET 比表面積が $0.3 \sim 1.5\text{m}^2/g$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項4】前記リチウム複合ニッケル酸化物は、平均粒子径が $1.5 \sim 10\mu m$ であり、タップ密度が $1.8 \sim 2.5\text{g/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項5】前記リチウム複合ニッケル酸化物は、細孔の空間体積が $0.0015 \sim 0.06\text{cm}^3/g$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項6】前記リチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、一般式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_2$ (M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$)で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項7】前記異種元素固溶ニッケル水酸化物は球状もしくは楕円球状であることを特徴とする請求項5記載の非水電解液電池用正極活物質。

【請求項8】リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とし、炭素材からなる導電材と、結着剤と、前記リチウム複合ニッケル酸化物を支持し、導電性が付与された平板で構成される非水電解液電池用正極板において、前記リチウム複合ニッケル酸化物は一般式 $LixNi_yM_{1-y}O_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$, M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al からなる群のうちのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$)で表され、 $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した粒子を主たる構成とし、 30Å 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であるとともに、 30Å 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{cm}^3/g$ 以下であることを特徴とする非水電解液電池用正極板。

【請求項9】正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が $100:1 \sim 5:2 \sim 8$ であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項10】前記平板はアルミニウムを95%以上含有する箔である請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項11】リチウム複合ニッケル酸化物は、球状もしくは楕円球状であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項12】リチウム複合ニッケル酸化物は、窒素ガス吸着により測定される BET 比表面積が $0.3 \sim 1.5\text{m}^2/g$ であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項13】リチウム複合ニッケル酸化物は、平均粒子径が $1.5 \sim 10\mu m$ であり、タップ密度が 1.8g/cm^3 以上 2.5g/cm^3 以下であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項14】リチウム複合ニッケル酸化物は、細孔の空間体積が $0.0015 \sim 0.06\text{cm}^3/g$ の範囲であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項15】リチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_2$ (M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$)で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項16】リチウム複合ニッケル酸化物は前記平板に食い込んだ状態で保持されていることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池用正極板。

【請求項17】リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とする正極と、電気化学的にリチウムの吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極と、有機電解液と、これらを内部に収納する電池ケースと、封口板とからなる非水電解液電池において、初充放電前に前記リチウム複合ニッケル酸化物は、一般式 $LixNi_yM_{1-y}O_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$, M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al からなる群のうちのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$)で表され、 $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した粒子を主たる構成とし、 30Å 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であるとともに、 30Å 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{cm}^3/g$ 以下であり、このリチウム複合ニッケル酸化物と、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性が付与された平板とで正極板を構成するとともに電池容量 1Ah 当たりの非水電解液量は $3.0 \sim 6.0\text{cm}^3$

／Ahであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項18】正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が100：1～10：2～8であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項19】前記平板はアルミニウムを95%以上含有する箔である請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項20】リチウム複合ニッケル酸化物は、球状もしくは楕円球状であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項21】リチウム複合ニッケル酸化物は、窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が0.3～1.5m³/gであることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項22】リチウム複合ニッケル酸化物は、平均粒子径が1.5～10μmであり、タップ密度が1.8g/cm³以上であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項23】リチウム複合ニッケル酸化物は、細孔の空間体積が0.0015～0.06cm³/gの範囲であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項24】リチウム複合ニッケル酸化物は、リチウム塩と、一般式Ni_yM_{1-y}(OH)₂（MはCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、y：0.95≥y≥0.7）で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、700～900℃の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項25】リチウム複合ニッケル酸化物は前記平板に食い込んだ状態で保持されていることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項26】非水電解液の溶媒はエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶媒であることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項27】前記鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項28】前記鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることを特徴とする請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項29】セパレータは有機高分子製微多孔性フィルムである請求項17記載の非水電解液二次電池。

【請求項30】前記セパレータはポリエチレンもしくはポリプロピレン、あるいは両方を組み合わせた物で構成されていることを特徴とする請求項29記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池の、とくにその正極活物質および正極板の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するにしたい、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。

【0003】また、近年は携帯電話用の電源として注目されており、急速な市場の拡大と共に、通話時間の長期化、サイクル寿命の改善への要望は非常に大きいものとなっている。

【0004】このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合遷移金属酸化物、例えばLiCoO₂（例えば特開昭63-59507公報）や、さらに高容量を目指したLiNiO₂（例えば米国特許第4302518号）、複数の金属元素とリチウムの複合酸化物（例えばLi_yNi_xCo_{1-x}O₂：特開昭63-299056号公報、Li_xMyN_zO₂（但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、Mg、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種）：特開平43-267053号公報）を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0005】また、正極活物質の物性についても、例えば平均粒径（特開平1-304664号公報、特開平6-243897号公報、特開平6-290783号公報、特開平7-114942号公報）や形状（特開平6-267539号公報、特開平7-37576号公報）についての改善法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】LiNiO₂はLiCoO₂に比べ高エネルギー密度が期待され、各方面で開発が進められているが、充電時の分極が大きく、Liが十分取り出せないうちに電解液の酸化分解電圧に達してしまうため、期待される大きい容量が得られなかった。

【0007】このような問題を解決するためNi元素の一部をCoに置換したものを正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0008】例えば特開昭62-256371号公報では、炭酸リチウムと炭酸コバルト、炭酸ニッケルを混合し900℃で焼成する事によってリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物を合成している。

【0009】また、特開昭63-299056号公報で

はリチウムとコバルト、ニッケルの水酸化物、酸化物を混合する方法が報告されている。

【0010】さらに特開平1-294364号公報ニッケルイオンとコバルトイオンを含む水溶液中から炭酸塩としてニッケルイオンとコバルトイオンを共沈させ、その後炭酸リチウムと混合しリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の合成を行った例が報告されている。

【0011】しかし、これまで報告されている LiNiO_2 や $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ を正極活物質に用いた非水電解液二次電池では、電池の充電状態での高温保存試験を行うことによって電池性能が著しく劣化する問題があった。本発明者らが、十分検討を重ねた結果、このような特性劣化は以下のことが原因であることが解った。

【0012】保存劣化した電池を分解し、電池ケース内のガス分析、電解液の分析を行った結果、ケース内の空隙中の炭酸ガス濃度が著しく上昇しており、また、電解液中からも有機溶媒の分解生成物が検出された。これらの結果から電解液である有機溶媒が酸化分解され、分解生成物が活物質表面を被覆し、電池の特性を劣化させていることが明かとなった。

【0013】更に、保存前後の正極活物質の細孔分布を窒素吸着を用いたB J H法を用いて詳細な検討を行った結果、正極活物質中において200 Å以下の細孔のうち、30 Å以下の細孔半径を有する細孔に特に選択的に、有機溶媒の分解生成物が被覆していることが明かとなった。

【0014】これは、有機溶媒に用いられる環状カーボネート（例えばエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネート：以下EC、PCと記述する）や鎖状カーボネート（例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート：以下それぞれDMC、EMCと記述する）の分子の大きさが5～20 Å程度であるため、特に同程度の大きさを有する細孔において選択的に酸化分解されているものと考えられる。

【0015】本発明は、高容量、良好なサイクル特性を保持しつつ、上記の正極に関する問題点の解決を図るものであり、より良い正極活物質、正極板を用い充電状態での高温保存特性の優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は30 Å以下の細孔半径を有する空間体積を全空間体積に対して10%以下とし、更に、30 Å以下の細孔半径を有する空間の総体積を $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下にする事により、充電状態での高温保存時の有機溶媒の酸化分解が著しく抑制する事が可能となり、保存後においても良好な放電特性が得られる。更に、2 μm以下の一次粒子が集合した粒子であるために、非水電解液の活物質粒子内部への侵入が容易となるため、充放電時の活物質の利用率が向上する。

【0017】また、正極板としては、重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が100：1～10：2～8であるように構成する事によって活物質を電池内にできるだけ多く充填すると共に、電解液の供給経路を十分に保持する事が可能となる。この結果、高容量で、充放電特性の優れた正極板を提供する事が出来る。

【0018】本発明の正極板と、電気化学的にリチウムの吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極板と、有機電解液と、セパレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板からなる非水電解液電池においては、電池容量1 Ah当たりの非水電解液量を $3.0 \sim 6.0 \text{ cm}^3/\text{Ah}$ とすることで正極と負極、およびセパレータ中に非水電解液を適切に分布させる事が可能であり、優れた充放電特性を有する非水電解液二次電池が得られる事となる。

【0019】

【発明の実施の形態】非水電解液電池用正極板に用いるリチウム複合ニッケル酸化物として、化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x: 1.10 \geq x \geq 0.98$, MはCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y: 0.95 \geq y \geq 0.7$)で表される化合物であり、2 μm以下の一次粒子が集合した粒子であり、30 Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下となるようにし、且つ、30 Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下としたものである。

【0020】このリチウム複合ニッケル酸化物に、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板を用いるものである。

【0021】更に、リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とする正極板と、電気化学的にリチウムの吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極板と、有機電解液と、これらを内部に収納する電池ケースと、封口板とからなる非水電解液電池において、初充放電前に前記リチウム複合ニッケル酸化物は、化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x: 1.10 \geq x \geq 0.98$, MはCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y: 0.95 \geq y \geq 0.7$)で表され、2 μm以下の一次粒子が集合した粒子であり、30 Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であり、且つ、30 Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下としたリチウム複合ニッケル酸化物と、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板を用い、電池容量1 Ah当たりの非水電解液量は $3.0 \sim 6.0 \text{ cm}^3/\text{Ah}$ としたものである。

【0022】更に、正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が100：1～10：2～

8であることが望ましい。

【0023】前記平板はアルミニウムを95%以上含有する箔であることが望ましい。リチウム複合ニッケル酸化物は、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0024】リチウム複合ニッケル酸化物は、窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が0.3~1.5 m³/gであることが望ましい。

【0025】リチウム複合ニッケル酸化物は、平均粒子径が1.5~10 μmであり、タップ密度が1.8 g/cm³以上であることが望ましい。

【0026】このようなリチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式Ni_yM_{1-y}(OH)₂ (MはCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、y:0.95≧y≧0.7)で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、700~900℃の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級する事によって得ることが出来る。

【0027】リチウム複合ニッケル酸化物は前記平板に食い込んでいることが望ましい。非水電解液の溶媒は、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート単独では粘度が大きく、活物質細孔に電解液が浸透しないため、これらに対し体積比率で少なくとも20%以上の粘度の低い鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶媒であることが望ましい。

【0028】また、鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネートであることが望ましく、鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることが望ましい。

【0029】セパレータは有機高分子製微多孔性フィルムである事が望ましく、ポリエチレンもしくはポリプロピレン、あるいは両方を組み合わせた物で構成されていることが最も望ましい。

【0030】

【実施例】以下、図面を参照にしながら本発明の実施例を説明する。

【0031】(実施例1)図1に本発明の円筒系電池の縦断面図を示す。図1において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁バックングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極板5からは正極アルミリード5aが引き出

されて封口板2に接続され、負極板6からは負極ニッケルリード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0032】以下、負極板6、電解液等について詳しく説明する。負極板6は、黒鉛100重量部に、スチレン-ブタジエンゴム系結着剤を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.015mmの銅箔の表面に塗着し、乾燥後0.2mmに圧延し、幅37mm、長さ300mmの大きさに切り出して負極板とした。

【0033】以下、正極活物質の合成法について詳しく説明する。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、水酸化ナトリウム溶液を用い、硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液を一定流量で容器内に導入し、十分攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液を添加した。

【0034】水酸化ナトリウムの添加量を変化させることによって種々の平均粒径を有するニッケル-コバルト複合水酸化物が得られた。

【0035】生成した沈殿物を、水洗、乾燥し種々の平均粒径を有するニッケル-コバルト複合水酸化物を得た。

【0036】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物の化学組成は、すべてNi_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂であった。

【0037】レーザー回折による平均粒径の測定を行った結果、平均粒径はそれぞれ0.5、1.5、5.0、10、20 μmであった。

【0038】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi-Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成してLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂(No.1~5)を合成した。

【0039】得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質とした。合成されたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物は、SEM観察により2 μm以下の微小な粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であることが確認された。

【0040】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表1)に示す。

【0041】

【表1】

9

10

| No | 平均 粒径 (μm) | タップ 密度 (g/cm^3) | 比表面積 (m^2/g) | 空間 体積比 (%) | 30Å以下の 空間総体積 (cm^3/g) | 全細孔の 総体積 (cm^3/g) 10-200Å |
|----|-------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1 | 0.52 | 1.5 | 2.71 | 3.8 | 0.00251 | 0.06605 |
| 2 | 1.55 | 1.81 | 1.43 | 4.3 | 0.00113 | 0.02628 |
| 3 | 4.76 | 1.95 | 1.03 | 5.2 | 0.00031 | 0.00596 |
| 4 | 9.85 | 2.32 | 0.89 | 8.9 | 0.00025 | 0.00281 |
| 5 | 18.89 | 2.61 | 0.28 | 12.1 | 0.00018 | 0.00149 |

【0042】(表1)の空間体積比とは、細孔半径が10~200Åの全空間体積に対する30Å以下の空間体積の割合である。

【0043】また、原子吸光分析により1~5のリチウム複合ニッケル酸化物中に含まれるCoを分析した結果、CoはNiに対し85:15のモル比で含有されている事を確認した。

【0044】また、LiとNi+Coのモル比は焼成時に若干のLiが逸散するため混合時の比率よりは小さくなる傾向が認められたが、1.10:1~0.98:1ではほとんど物性や電池特性に差がない事が確認された。

【0045】なお、10Å以下の細孔分布は窒素ガス吸着による方法では測定が困難であり、実際には10Å以下の細孔を有する空間は存在すると考えられる。

【0046】なお、平均粒径はレーザー法によって測定し、累積50%に相当する値を平均粒径とした。また、比表面積は窒素を用いたBET法で測定した。タップ密度は20ccのメスシリンダーの重量Agにニッケルコバルト水酸化物を充填し、200回タッピング後、メスシリンダーの重量Bg、ニッケルコバルト水酸化物の体積Dccを測定し、(数1)により求めた。

【0047】

【数1】

$$\text{タップ密度 (g/cc)} = (B - A) / D$$

【0048】以後、正極板の製造法を説明する。正極板は、まず正極活物質である $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の粉末100重量部にアセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤5重量部を混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストを厚さ0.020mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後、0.130mmに圧延を行い、幅35mm、長さ270mmの大きさに切り出して正極板5とした。

【0049】正極板の断面、Al集電体の表面観察から、活物質はAl芯材に機械的に食い込んで保持されていることが確認された。

【0050】セパレータにはポリエチレン製の微多孔製フィルムを用いた。そして正極板と負極板を、セパレー

タを介して渦巻き上に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。

【0051】電解液にはECとEMCの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1mol/lの割合で溶解したものをを用いて極板群4に2.7 cm^3 注入した後、電池を密封し、試験電池とした。

【0052】(電池容量1Ah当たりの電解液量は4.5 cm^3/Ah に相当した。)これらの電池を用いて以下の条件下で試験を行った。

【0053】20℃の環境下で120mAで4.2Vまで充電した後、1時間休止を行い、その後同様に120mAで3Vまで放電する。この方法で充放電を3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。

【0054】また、初期容量を電池内に含まれるリチウム複合ニッケル酸化物の重量で割る事によって活物質の利用率(mAh/g)を算出した。

【0055】更に、120mAで4.2Vまで充電した後、電池を60℃の環境下で20日間保存し、保存後も初期と同様の充放電条件で3回充放電を繰り返し、3回目の放電容量を保存後容量とし、(数2)を用いて保存後回復率を算出した。

【0056】

【数2】

$$\text{保存後回復率} = \frac{\text{保存後容量}}{\text{初期容量}} \times 100 (\%)$$

【0057】(表2)に、1~5のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0058】

【表2】

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| 1 | 510 | 175 | 71 |
| 2 | 605 | 173 | 93 |
| 3 | 610 | 177 | 91 |
| 4 | 604 | 176 | 85 |
| 5 | 612 | 176 | 62 |

【0059】(表2)から明らかなように、No. 1～5のリチウム複合ニッケル酸化物の利用率はどれも170mAh/g以上を示し、良好な特性が得られたが、保存後の回復率では、No. 1とNo. 5のリチウム複合ニッケル酸化物が80%以下の非常に低い値を示した。No. 5の活物質は電解液中の有機溶媒の分解能が高い30Å以下の空間体積比が12.1%と大きいために、有機溶媒の分解により分解生成物が活物質表面を被覆し、充放電の際の電解液と活物質の間の電子のやりとりを阻害するために保存後回復率が低下した物と考えられた。No. 1は空間体積比自体は小さいものの、非常に多孔質な構造を有しており、30Å以下の空間総体積が0.00251cm³/gと他の活物質に比べ非常に大きい。この結果、酸化分解される有機溶媒の絶対量が多いために電解液の局所的な枯渇や、分解生成物である炭酸ガスによる固液界面面積の減少が発生し、保存後回復率が低下した物と考えられた。

【0060】以上の結果より、リチウム複合ニッケル酸化物は30Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であり、且つ、30Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が0.002cm³/g以下である場合に優れた保存特性を示す事が明かとなった。

【0061】このような特性を持つリチウム複合ニッケル酸化物は、リチウム塩と、化学式Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、800℃で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級する事によって得る事が出来る。

【0062】なお、BET比表面積や、細孔の空間体積は空間体積比に相関を有し、比表面積と空間体積はそれぞれ本発明のNo. 2、3、4に示した0.3～1.5m³/gと0.0015～0.06cm³/gの範囲に制御する事が望ましい。更に、リチウム複合ニッケル酸化物のタップ密度や、平均粒径も空間体積比と相関があると共に、電極への充填性に大きな影響を与えるため重要である。No. 1の様に平均粒径が小さく、タップ密度が小さい場合、リチウム複合ニッケル酸化物の電極への充填密度すなわち容量密度が低下し、実質的な電池容量が低下する。

【0063】従って、平均粒子径が1.5～10μm、タップ密度が1.8～2.5g/cm³の範囲であることが望ましい。

【0064】(実施例2)第2実施例として、実施例1で使用した平均粒径5.0μmのニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において600℃、700℃、900℃、1000℃でそれぞれ焼成してリチウム複合ニッケル酸化物6、7、8、9を合成する他は(実施例1)と同様の方法で電池を作成し、保存試験を行った。

【0065】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表3)に示す。

【0066】

【表3】

| No | 合成温度 (℃) | 空間 体積比 (%) | 30Å以下の 空間総体積 (ml/g) | 全細孔の 総体積 (ml/g) 10-200Å |
|----|-------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 6 | 600 | 4.3 | 0.00042 | 0.00977 |
| 7 | 700 | 4.4 | 0.00038 | 0.00864 |
| 8 | 900 | 4.1 | 0.00027 | 0.00659 |
| 9 | 1000 | 3.7 | 0.00023 | 0.00622 |

【0067】(表4)にNo. 6～9のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0068】

【表4】

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| 6 | 462 | 134 | 88 |
| 7 | 611 | 177 | 93 |
| 8 | 555 | 161 | 91 |
| 9 | 425 | 123 | 86 |

【0069】(表3)、(表4)から明らかなように、No. 6～9のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存特性は保存後回復率については80%以上の良好な特性を示したが、600℃と1000℃で合成したNo. 6、9については活物質の利用率がそれぞれ134、123mAh/gと非常に小さくなっている。X線回折により調査した結果、600℃で合成したNo. 6では各ピークの半値幅が大きく、結晶が十分に成長していないことが確認された。また、1000℃で合成した

No. 9では、結晶成長は十分に進んでいるものの、六方晶に帰属されないピークが出現した。調査の結果これはリチウムサイトにNiやCoが落ち込んだ岩塩構造を示していることがわかった。このため、充放電可能なリチウムが減少し、容量低下につながったものと考えられた。以上のように本発明のリチウム複合ニッケル酸化物は700～900℃の温度範囲で合成する事が望ましい。

【0070】(実施例3)第3実施例として、(実施例1)と同様にニッケル-コバルト複合水酸化物を生成する工程において硫酸コバルトの添加量を変化させることによって5μmの平均粒径を持つ化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}(\text{OH})_2$ において $y=0, 0.95, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6$ の組成を持つニッケル-コバルト複*

| No | 平均粒径 (μm) | y 値 ($\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$) | 空間 体積比 (%) | 30Å以下の 空間総体積 (cm^3/g) | 全細孔の 総体積 (cm^3/g) 10-200Å |
|----|--------------|-----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 10 | 4.84 | 1.00 | 4.2 | 0.00026 | 0.00619 |
| 11 | 4.96 | 0.95 | 4.5 | 0.00025 | 0.00556 |
| 12 | 5.12 | 0.90 | 3.9 | 0.00027 | 0.00692 |
| 13 | 5.02 | 0.80 | 3.6 | 0.00036 | 0.01000 |
| 14 | 4.99 | 0.70 | 5.1 | 0.00040 | 0.00784 |
| 15 | 4.63 | 0.60 | 4.8 | 0.00026 | 0.00542 |

【0074】(表6)に、10～15のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0075】

【表6】

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| 10 | 486 | 141 | 88 |
| 11 | 524 | 152 | 92 |
| 12 | 589 | 171 | 90 |
| 13 | 603 | 175 | 83 |
| 14 | 586 | 170 | 81 |
| 15 | 528 | 153 | 68 |

【0076】(表5)、(表6)から明らかなように、No. 10～14のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存特性は保存後回復率については80%以上の良好な特性を示したが、Coが40%固溶されたNo. 1

*含水酸化物を合成した。

【0071】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成して $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x:1, 1.0 \geq x \geq 0.98, y=0, 0.95, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6$)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 10、11、12、13、14、15とした。

【0072】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表5)に示す。

【0073】

【表5】

5では、30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいにも拘わらず、保存後の回復率が悪いことがわかる。X線回折により調査した結果、No. 15の飼料では LiCoO_2 、 Co_3O_4 のピークが認められた。このことから、Co固溶量が30%を越えると、固溶元素は完全には固溶せず、部分的に LiCoO_2 、 Co_3O_4 で存在しており、特に Co_3O_4 が電解液の分解触媒として作用し、保存後の回復率を低下させているものと考えられた。

【0077】また、Coを固溶していないNo. 10では活物質の利用率が141mAh/gと小さくなっている。これは、充電時の分極が大きく、Liが十分取り出せないうちに電解液の酸化分解電圧に達してしまうため、期待される大きい容量が得られないことがわかった。 LiNiO_2 は電池の充放電にともない、その格子定数が変化する事が報告されており(W.Li, J.N.Reimers and J.R.Dahn, Solid State Ionics, 67, 123(1993))、Liを脱離するに伴い結晶相がHexagonalからMonoclinic、さらに第2Hexagonal、第3Hexagonalへと変化していくことが報告されている。このような結晶相変化が分極の大きくなる原因と考えられた。

【0078】Niの一部にCoを固溶することによ

て、このような結晶相の変化は著しく緩和される。これはCoの酸素との結合力がNiに比べ強い結晶構造がより安定化したためと考えられる。

【0079】これらの結果から、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$)における固溶元素量は $0.95 \geq y \geq 0.7$ であることが望ましい。

【0080】(実施例4)第4実施例として、(実施例1)と同様にニッケル複合水酸化物を生成する工程において硫酸ニッケルの水溶液中のNiイオン濃度に対し、添加金属イオンの濃度が85:15になるようにMn、Cr、Fe、Mg、Alの硫酸塩を添加し、(実施例1)と同様の方法で5 μm の平均粒径を持つ化学式 $\text{Ni}_{0.85}\text{M}_{0.15}(\text{OH})_2$ (MはMn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか)の組成を有するニッケル-コバルト複合水酸化物を合成した。

【0081】得られたニッケル複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Mのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成して $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$, MはMn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 20とした。

*れか)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 16、17、18、19、20とした。

【0082】また、3成分系として硫酸ニッケルの水溶液中のNiイオン濃度に対し、添加金属イオンの濃度が80:15:5になるように硫酸コバルト、硫酸マグネシウムの硫酸塩を添加し、(実施例1)と同様の方法で5 μm の平均粒径を持つ化学式 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ の組成を持つニッケル-コバルト-マグネシウム複合水酸化物を合成した。

【0083】得られたニッケル-コバルト-マグネシウム複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Co+Mgのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成して $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 21とした。

【0084】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表7)に示す。

【0085】

【表7】

| No | 平均 粒径 (μm) | 固 溶 元 素 | 空 間 体積比 (%) | 30 \AA 以下の 空間総体積 (cm^3/g) | 全細孔の 総 体 積 (cm^3/g) 10-200 \AA |
|----|-------------------------------|------------|-------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 16 | 4.28 | Mn | 5.4 | 0.00035 | 0.00648 |
| 17 | 4.52 | Cr | 5.4 | 0.00028 | 0.00519 |
| 18 | 5.35 | Fe | 4.3 | 0.00031 | 0.00721 |
| 19 | 5.51 | Mg | 4.6 | 0.00033 | 0.00717 |
| 20 | 4.65 | Al | 4.5 | 0.00039 | 0.00867 |
| 21 | 4.68 | Co15%、Mg5% | 5.1 | 0.00034 | 0.00667 |

【0086】(表8)に、16~20のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0087】

【表8】

| No | 初 期 容 量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|-----------------------------|------------------------------|---------------|
| 16 | 607 | 175 | 91 |
| 17 | 590 | 171 | 92 |
| 18 | 591 | 172 | 90 |
| 19 | 605 | 176 | 89 |
| 20 | 592 | 172 | 88 |
| 21 | 603 | 174 | 92 |

【0088】(表7)、(表8)から明らかなように、No. 16~21のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30 \AA 以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存後回復率は80%以上の良好な特性を示した。

17

【0089】また、電池容量も大きい値を示しており、Co以外にもMn、Cr、Fe、Mg、Al用いれば同様の保存特性が良好な電池が実現可能であることがわかる。また、CoとMgの両方を固溶させた場合においても同様の特性が得られ、3成分系においても同様の効果が実現できる。

【0090】(実施例5) (実施例5)として、(実施例1)で使用したNo. 3のリチウム複合ニッケル酸化物を活物質として使用し、No. 3の粉末100重量部に、アセチレンブラックとフッ素樹脂系結着剤を(表9)に示した割合で混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする他は(実施例1)と同様にして正極板を作成し、この正極板を用いて作成した電池をそれぞれ電池A~Jとした。

【0091】

【表9】

| No | 活物質 重量比 | 導電材 重量比 | 結着剤 重量比 |
|----|------------|------------|------------|
| A | 100 | 0.5 | 5.0 |
| B | 100 | 1.0 | 5.0 |
| C | 100 | 5.0 | 5.0 |
| D | 100 | 10.0 | 5.0 |
| E | 100 | 15.0 | 5.0 |
| F | 100 | 3.0 | 1.0 |
| G | 100 | 3.0 | 2.0 |
| H | 100 | 3.0 | 4.0 |
| I | 100 | 3.0 | 8.0 |
| J | 100 | 3.0 | 10.0 |

【0092】(表10)に電池A~Jの活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0093】

【表10】

18

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| A | 495 | 143 | 73 |
| B | 571 | 165 | 82 |
| C | 598 | 172 | 90 |
| D | 608 | 176 | 89 |
| E | 513 | 152 | 81 |
| F | 294 | 86 | 43 |
| G | 561 | 161 | 81 |
| H | 603 | 176 | 84 |
| I | 581 | 168 | 88 |
| J | 520 | 154 | 94 |

10

【0094】(表10)から明らかなように、導電材量が活物質100重量部に対し0.5と少ない電池Aでは活物質の利用率が143mAh/gと非常に小さくなっており、活物質の導電性ネットワークが不十分であることがわかる。電池B~Dのように導電材量が1~10重量部では実施例1のNo. 3の電池と同様に活物質利用率、保存後回復率ともに、良好な値を示すが、導電材量が15重量部と多い電池Eでは逆に活物質利用率が152mAh/gと小さくなった。

【0095】電池Eを分解し正極板を観察すると、導電材が部分的に凝集していると共に、部分的に活物質が電解液に濡れていない部分が認められた。

【0096】このことから、導電材の凝集体が電解液を吸収してしまい、正極板全体に電解液が浸透せず充放電反応に寄与できない活物質が発生し、結果として電池としての活物質利用率が減少したものと考えられた。

【0097】以上の結果から、導電材量は活物質100重量部に対し1~10重量部であることが望ましい。

【0098】次に結着剤量を検討した結果、結着剤量が活物質100重量部に対し1.0と少ない電池Fでは活物質の利用率が86mAh/gと非常に小さくなっている。電池Fを分解し正極板を観察すると、活物質が集電体であるAl箔からかなりの脱落していることが認められた。結着剤量が2.0以上の電池G~Iでは良好な特性を示すことから、活物質を構造的に安定に集電体に保持するためには結着剤量が2.0重量部以上必要であることがわかる。また、結着剤量が10.0重量部の電池Jでは、逆に活物質利用率が154mAh/gと小さくなる傾向が認められた。

【0099】これは、充放電反応や、電子伝導に関与しない結着剤が多すぎると、活物質表面を被覆してしまい、充放電反応に有効な表面積が減少するために分極が

大きくなり、利用率が減少したものと考えられた。

【0100】以上の結果から、結着剤量は活物質100重量部に対し2～8重量部であることが望ましい。

【0101】（実施例6）（実施例6）として、活物質として（実施例1）で使用したNo. 3の活物質を用いた正極板を使用し、電解液としてECとEMCの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/lの割合*

*で溶解したものを用いて極板群4に注液する量を1.

6、1.8、2.5、3.0、3.6、4.0 cm³注入した後、電池を密封口し、試験電池K～Pとした。

【0102】（表11）にてK～Pの試験結果を示す。

【0103】

【表11】

| No | 電 解 液 量 (cm ³) | 1Ah当りの 電解液量 (cm ³ /Ah) | 初 期 容 量 (mAh) | 活 物 質 利 用 率 (mAh/g) | 保 存 後 回 復 率 (%) |
|----|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------|---------------------------|-----------------------|
| K | 1.6 | 2.81 | 571 | 163 | 84 |
| L | 1.8 | 2.99 | 602 | 175 | 91 |
| M | 2.5 | 4.13 | 606 | 174 | 90 |
| N | 3.0 | 4.96 | 605 | 176 | 89 |
| O | 3.6 | 5.99 | 601 | 175 | 91 |
| P | 4.0 | 6.63 | 603 | 174 | — |

【0104】（表11）から明らかなように、電解液量が少ない電池Kでは活物質の利用率が低下している。これは電解液が活物質表面に十分行き渡っていないためと考えられる。また、電解液量が多い電池Pでは余剰の電解液が多く、電池内の空隙体積を占領するため充電状態での高温保存時に発生する炭酸ガスによって電池内の内圧が上昇し、安全弁が作動、電池が漏液するに至った。

【0105】以上の結果より、電池の最適な電解液量は電池容量1Ah当たり3.0～6.0 cm³/Ahであ ※

※る。

【0106】（実施例7）（実施例7）として、活物質として（実施例1）で使用したNo. 3の活物質を用いた正極板を使用し、電解液として（表12）で示す体積比組成の非水溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/lの割合で溶解したものを用いて試験電池Q～ABを作成した。

【0107】

【表12】

| No | EC | PC | EMC | DMC | MP |
|----|-----|-----|-----|-----|----|
| Q | 100 | | | | |
| R | | 100 | | | |
| S | 80 | | 20 | | |
| T | 20 | | 80 | | |
| U | | 80 | 20 | | |
| V | | 20 | 80 | | |
| W | 50 | | | 50 | |
| X | 50 | | | | 50 |
| Y | 20 | | 70 | | 10 |
| Z | 20 | | | 70 | 10 |
| AA | | 20 | 70 | | 10 |
| AB | | 20 | | 70 | 10 |

【0108】（表13）に電池K～Pの試験結果を示す。

【0109】

【表13】

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| Q | 492 | 143 | 81 |
| R | 488 | 141 | 82 |
| S | 598 | 172 | 90 |
| T | 607 | 176 | 82 |
| U | 599 | 172 | 84 |
| V | 602 | 176 | 83 |
| W | 589 | 171 | 82 |
| X | 602 | 176 | 83 |
| Y | 600 | 172 | 86 |
| Z | 602 | 174 | 91 |
| AA | 603 | 171 | 84 |
| AB | 607 | 172 | 92 |

【0110】(表13)から明らかなように、電解液の溶媒がECもしくはPC単独溶媒である電池Q、Rでは活物質の利用率が150mAh/g以下と小さくなっている。これはこのような単独溶媒を用いた場合、電解液の粘度が大きく、充放電反応の反応場である活物質中の*

| No | 平均 粒径 (μm) | タップ 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (m ² /g) | 空間 体積比 (%) | 30Å以下の 空間総体積 (cm ³ /g) | 全細孔の 総体積 (cm ³ /g) 10-200Å |
|----|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
| 22 | 6.0 | 2.45 | 0.24 | 15.1 | 0.00014 | 0.00093 |

【0117】No. 22のリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物を正極活物質として用いる他は(実施例1)と同様に電池を作成した。

【0118】(表15)にNo. 22のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0119】

【表15】

| No | 初期容量 (mAh) | 活物質利用率 (mAh/g) | 保存後回復率 (%) |
|----|---------------|-------------------|---------------|
| 22 | 502 | 146 | 62 |

【0120】(表14)、(表15)から明らかなようにNo. 22の活物質は電解液中の有機溶媒の分解能が高い30Å以下の空間体積比が15.1%と大きいため

*細孔に電解液が満たされないため活物質の実質的な比表面積が小さくなり、分極が大きくなったものと考えられた。

【0111】これに対し、エチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状エステル(EMC、DMC)もしくは鎖状エステル(MP)を添加した電池S~ABではいずれも良好な電池特性を示した。

【0112】以上の結果より、非水電解液の溶媒はエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶媒であることが望ましく、鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネート、鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることが望ましい。

【0113】(比較例1)(比較例1)として、粒子の形状が塊状であるニッケル-コバルト複合水酸化物を原材料として実施例1と同様にリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物No. 22を合成した。得られたニッケル-コバルト複合酸化物の化学組成は $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であった。

【0114】合成されたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物は、平均粒径が6 μm の塊状の粒子として得られた。

【0115】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表14)に示す。

【0116】

【表14】

に、有機溶媒の分解により分解生成物が活物質表面を被覆し、充放電の際の電解液と活物質の間の電子のやり取りを阻害するために保存後回復率が低い。また、塊状粒子であるために特に比表面積が小さく、充放電の際の分極が大きいために活物質の利用率も小さくなっている。以上の結果よりリチウム複合ニッケル酸化物はもちろんの事、リチウム複合ニッケル酸化物の原料となるニッケル複合水酸化物も、2 μm 以下の一次粒子が集合した粒子であり、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0121】上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても同様の効果が得られる。

【0122】更に、上記実施例において負極には黒鉛を用いたが、本発明における効果は正極板において作用するため、他の炭素質材料やリチウム金属、リチウム合

金、 Fe_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 等の酸化物など、他の負極材料を用いても同様の効果が得られる。

【0123】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した¹⁰が、他のリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0124】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によるリチウム複合ニッケル酸化物を用い、添加量を最適化した導電材、結着剤を添加した正極板を用い、さらに電解液量、電解液溶媒種を最適化した構成の電池を作成することにより、高容量で充電状態での高温保存特性が優れた非水電解液二次電池を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例および比較例における円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

- | | |
|-----|---------|
| 1 | 電池ケース |
| 2 | 封口板 |
| 3 | 絶縁パッキング |
| 4 | 極板群 |
| 5 | 正極板 |
| 5 a | 正極リード |
| 6 | 負極板 |
| 6 a | 負極リード |
| 7 | セパレータ |
| 8 | 絶縁リング |

【図1】

